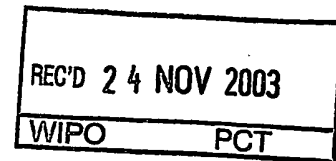


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 51 986.2 ✓

Anmeldetag:

8. November 2002 ✓

Anmelder/Inhaber:

COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:

Palladium- und Platin-Komplexe

IPC:

C 07 F 15/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Beschreibung

5 Palladium- und Platin-Komplexe

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d^8 -Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.

Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Auch bei den Polymeren OLEDs (PLEDs) ist ein erstes Produkt in Form einer kleineren Anzeige (in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emittern eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier

insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

5 Daneben muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse sind dabei Organo-Palladium- und Platin-Verbindungen. Bei diesen ist vor allem unter Berücksichtigung des Palladium- bzw. des Platinpreises von maßgebender Bedeutung, daß hier ein effizienter Zugang zu entsprechenden Derivaten ermöglicht wird.

1 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind 5'-Mono-, 5',5''-Di-Halogen-funktionalisierte mono- und bis-orthometallierte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindungen (1), (1a) oder (2), (2a)), 5',5''-Mono- oder Di-Halogen-funktionalisierte bis-orthometallierte verbrückte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindung (3) und (4)) und kationische, neutrale oder anionische 5'-Mono-Halogen-funktionalisierte mono-orthometallierte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindung (5), (6), (7) und (8)), die zentrale Schlüsselbausteine zur Erzeugung hocheffizienter Triplett-Emitter sein werden, da die Halogenfunktion mit Hilfe von gängigen, in der Literatur beschriebenen Methoden in eine Vielzahl von Funktionen umgewandelt werden kann. Damit ist nicht nur der kovalente Einbau dieser aktiven, lichtemittierenden Zentren in eine Vielzahl von Polymeren möglich, sondern auch das Maßschneidern der optoelektronischen Eigenschaften dieser Bausteine. So sind hier – ausgehend von den genannten Strukturen – typische C-C-Verknüpfungsreaktionen (z. B. Stille- oder Suzukikopplung), oder auch C-Heteroatom-Verknüpfungsreaktionen (z. B. für C-N: Hartwig-Buchwald-Kopplung, ähnliches auch für C-O und C-P) möglich, um damit die halogenfunktionalisierten Verbindungen entweder weiter zu funktionalisieren, oder als (Co)monomere bei der Darstellung von entsprechenden Polymeren zu verwenden.

5'-Mono-, 5',5''-Di-Halogen-funktionalisierte mono- und bis-orthometallierte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindungen (1), (1a) oder (2), (2a)), 5',5''-Mono- oder Di-Halogen-funktionalisierte bis-orthometallierte verbrückte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindung

(3) und (4)) und kationische, neutrale oder anionische 5ⁱ-Mono-Halogen-funktionalisierte mono-orthometallierte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindung (4), (6), (7) und (8)) sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoffe ist aber für verschiedene elektro-optische Anwendungen von großer Bedeutung.

Als nächstliegender Stand der Technik kann die Mono-Bromierung und Mono-Iodierung eines kationischen Ruthenium(II)komplexes, der neben dem orthometallierten 2-Phenylpyridin-Liganden auch noch 2,2'-Bipyridinliganden trägt, gesehen werden [C. Coudret, S. Fraysse, J.-P. Launay, Chem. Commun., 1998, 663-664]. Als Bromierungsagens wird N-Brom-succinimid, als Iodierungsagens ein Gemisch aus Iodbenzol-diacetat und elementarem Iod im molaren Verhältnis von eins zu eins verwendet. Die isolierte Ausbeute nach chromatographischer Reinigung wird im Fall der Bromierung mit 95 %, im Fall der Jodierung mit 50 % angegeben. Analog ist auch die von Clark et al. beschriebene Bromierung orthometallierter 2-Phenylchinolin- und 2,3-Diphenylchinoxalin-Liganden von Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Carbonyl-Chloro-Komplexen mit Pyridiniumperbromid zu sehen. Nach chromatographischer Reinigung wurden Ausbeuten von 27 % bis 92 % erhalten [A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright J. Organomet. Chem., 2000, 598, 262-275].

Daneben konnte in der Anmeldung WO 02/068435 gezeigt werden, daß die Halogenierung von oktaedrischen homo- und heteroleptischen Rhodium- und Iridium-Komplexen mit orthometalliertem Ligandensatz sehr selektiv und in guten bis sehr guten Ausbeuten verläuft.

Dieser in den o. g. Literaturstellen beschriebene Stand der Technik, weist jedoch folgende Nachteile auf:

- (1) Es wird nur die Halogenierung von Ru-, Os-, Rh- und Ir-Komplexen, nicht aber diejenige von Pd- oder Pt-Verbindungen beschrieben.
- (2) Es wird keine sinnvolle Lehre erteilt, wie quadratisch planare, homo- und heteroleptische Palladium- und Platin-Komplexe mit orthometalliertem Ligandensatz am koordinierten Liganden selektiv halogeniert werden können.

Vielmehr ist bekannt, daß diese der oxidativen Addition durch Halogene leicht zugängliche sind (L. Chassot, E. Müller, A. Zelewsky, Inorg. Chem. **1984**, **23**, 4249-4253), und somit gemäß dem Stand der Technik von quadratisch planarer zu oktaedrischer Geometrie wechseln.

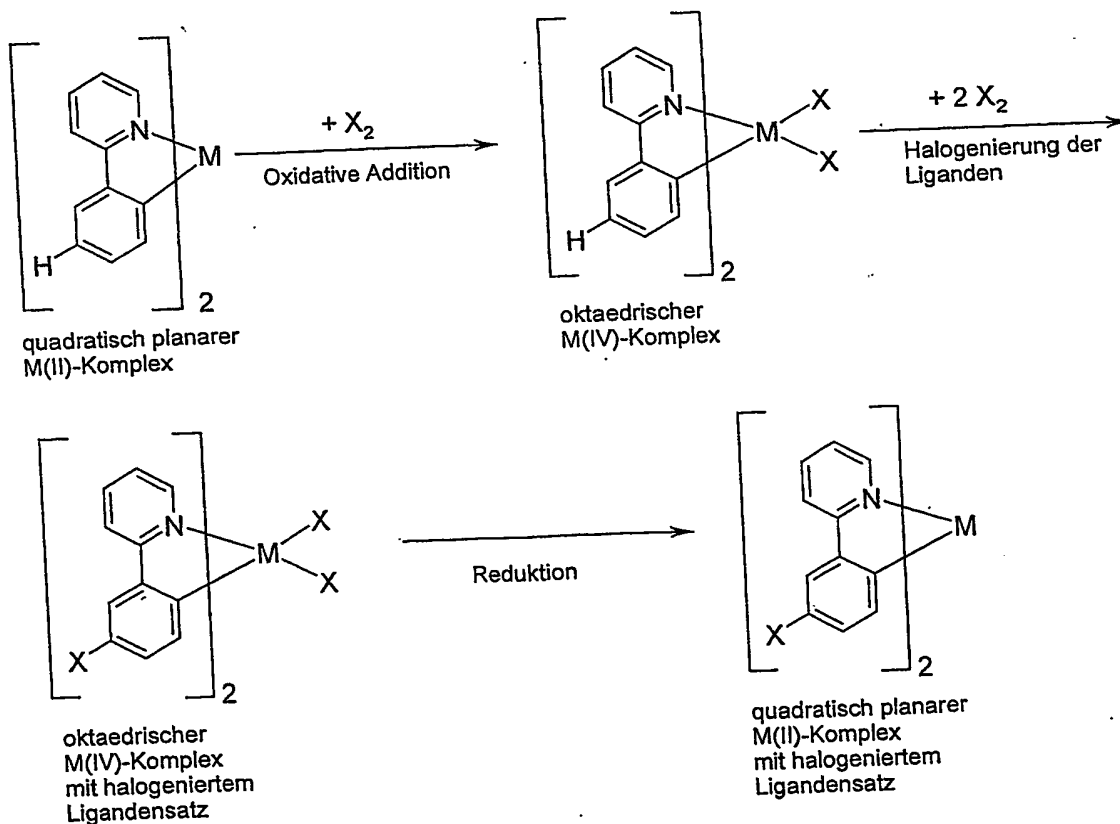
5

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die neuen Verbindungen (1), (1a), (2), (2a) - gemäß Schema 2 - ausgehend von den bis-orthometallierten Organo-Palladium bzw. Organo-Platin-Verbindungen (9), (9a), (10), (10a), und daß die neuen Verbindungen (3) oder (4) - gemäß Schema 3 - ausgehend von den bis-orthometallierten, verbrückten Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (11) oder (12), und daß die neuen Verbindungen (5), (6), (7) oder (8) - gemäß Schema 4 - ausgehend von den kationischen, neutralen oder anionischen funktionalisierten mono-orthometallierten Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (13), (14), (15) und (16) mit einem Halogen bzw. Interhalogen, gegebenenfalls in Anwesenheit einer Base und gegebenenfalls einer Lewisäure, und in Anwesenheit oder unter nachfolgender Zugabe eines Reduktionsmittels, bzw. einer organischen N-Halogen-Verbindung, gegebenenfalls in Anwesenheit einer Brönstedsäure, und in Anwesenheit oder unter nachfolgender Zugabe eines Reduktionsmittels, bzw. einem Halogenierungsagens bestehend aus einer organischen O-Halogen-Verbindung und einem Halogen X_2 , in Anwesenheit oder unter nachfolgender Zugabe eines Reduktionsmittels, unter geeigneter Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses des entsprechenden Halogenierungsagens zu den Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) bzw. (16) sowie unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Reaktionsmedium, Konzentration und Reaktionszeiten reproduzierbar in mehr als 80 %iger Ausbeute, ohne Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, gegebenenfalls nach Umkristallisation, in Reinheiten von >99 % nach NMR bzw. HPLC erhalten werden (siehe Beispiel 1-3).

Das oben beschriebene Verfahren zeichnet sich durch mehrere Eigenschaften besonders aus, die bisher nicht in der Literatur beschrieben wurden:

- 1) Die außergewöhnliche Tendenz von quadratisch planaren Palladium- und Platin-Komplexen zur oxidativen Addition von Elektrophilen – hier von Halogenen bzw. deren Halogenium-Ionen transferierenden Analoga – hat stets zur Folge, daß zunächst eine schnelle oxidative Addition an das Metallzentrum unter Verbrauch eines Äquivalentes Halogen und Bildung von oktaedrischen Dihalogenpalladium(IV)- und -platin(IV)-Komplexen eintritt. In einem zweiten, nachfolgenden Schritt reagieren diese unter Halogenierung der Liganden mit weiteren Äquivalenten Halogen zu oktaedrischen Dihalogenpalladium(IV)- und -platin(IV)-Komplexen mit halogeniertem, orthometalliertem Ligandensatz. Die anschließende Reduktion dieser oktaedrischen Dihalogenpalladium(IV)- und -platin(IV)-Komplexen mit halogeniertem orthometalliertem Ligandensatz führt dann zu den hier beschriebenen quadratisch planaren Palladium(II)- und Platin(II)komplexen mit entsprechend halogeniertem Ligandensatz. In Schema 1 ist diese Reaktionssequenz schematisch dargestellt.

Schema 1:

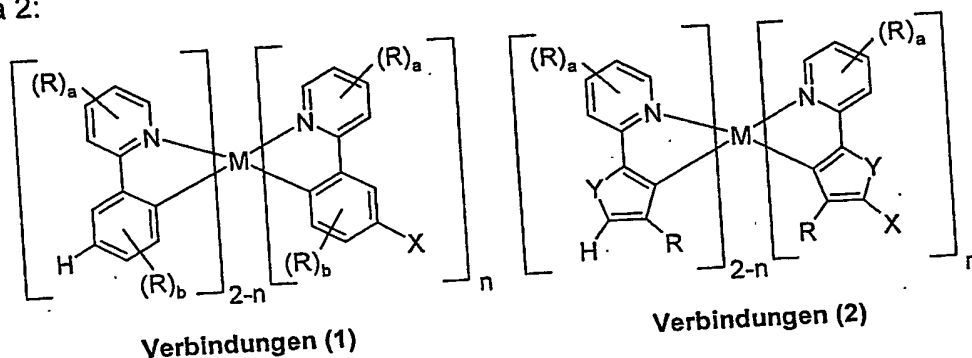


- 2) Die selektive 5'-Mono- und 5',5"-Di-Halogenierung an quadratisch planaren Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen via den oben beschriebenen Dihalogenpalladium(IV)- und -platin(IV)-Komplexen ist unerwartet und in dieser Form nicht bekannt. Vermutlich resultiert die beobachtete hohe Selektivität aus der Aktivierung, die die zum Palladium- bzw. Platin-Atom para-ständige Position durch dieses erfährt. Die unerwartet hohe Aktivität dieser Position gegenüber einer elektrophilen Substitution, hier der Halogenierung, wird durch den Einsatz milder Halogenierungsagentien gezielt ausgenutzt.
- 3) Entscheidend zur Erzielung von hohen Selektivitäten und hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ist häufig das Arbeiten in Gegenwart eines säurebindenden Agens, welches die im Verlauf der Substitution gebildete Halogenwasserstoffsäure bindet. Dies ist ein überraschender Befund, durch den Nebenreaktionen offenbar wirksam unterdrückt werden. Die erfindungsgemäßen Halogenierungsagentien enthalten dementsprechend ein säurebindendes Agens, wie eine Base, welche entweder intrinsischer Bestandteil des Halogenierungsagens ist oder zusätzlich zum Halogenierungsagens zugesetzt wird.
- 4) Der hohe erzielte Umsatz, der sich in den reproduzierbar sehr guten Ausbeuten an isoliertem Produkt widerspiegelt, ist unerwartet und einzigartig für die Halogenierung von orthometallierten Liganden, gebunden an Metalle der Nickelgruppe.
- 5) Die erhaltenen Verbindungen, fallen ohne aufwendige chromatographische Reinigung, gegebenenfalls nach Umkristallisation, in sehr guten Reinheiten von >99 % nach NMR bzw. HPLC an. Dies ist für die Verwendung in optoelektronischen Bauelementen, bzw. der Benutzung als wertvolle Zwischenprodukte für die Darstellung entsprechender Verbindungen essentiell.

Wie oben geschildert, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht vorbeschrieben und damit neu.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit die Verbindungen (1) und (2) gemäß Schema 2,

Schema 2:



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Pd, Pt

X Cl, Br, I

Y O, S, Se

R

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹-, oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹

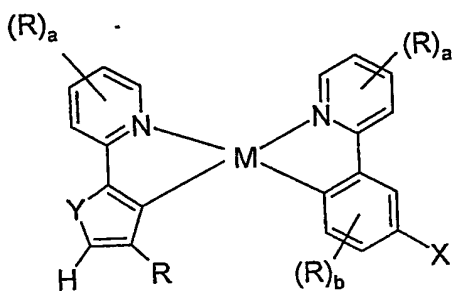
sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

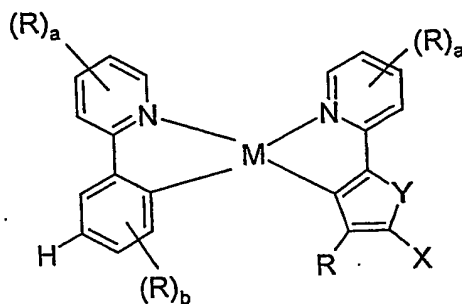
ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;

ist 1 oder 2.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind solche Pd- bzw. Pt-komplexe, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei Verbindungen (1) und solche von Verbindungen (2) aufweisen, d.h. gemischte Ligandensysteme. Diese werden durch die Formeln (1a) und (2a) beschrieben:



Verbindungen (1a)

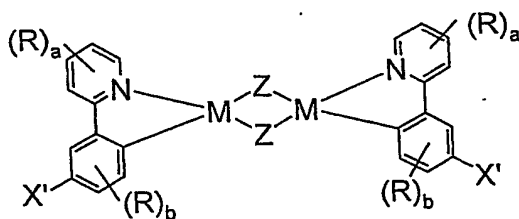


Verbindungen (2a)

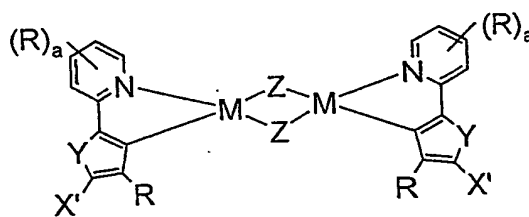
wobei die Symbole und Indizes die unter den Formel (1) und (2) genannten Bedeutungen haben.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen (3) und (4) gemäß Schema 3,

Schema 3:



Verbindungen (3)



Verbindungen (4)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- | | |
|----|---|
| M | Pd, Pt |
| X' | H, Cl, Br oder I, mit der Maßgabe, daß pro Formel für mindestens ein X' gilt, daß es aus Cl, Br oder I ausgewählt ist; |
| Y | O, S, Se |
| Z | ist gleich F, Cl, Br, J, O-R ¹ , S-R ¹ , N(R ¹) ₂ |
| R | ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder |

Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹-, oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

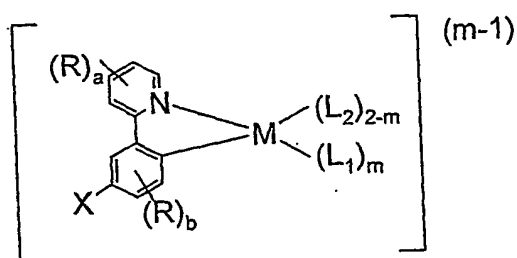
R¹ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

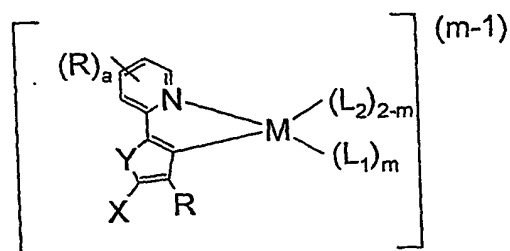
b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen (5), (6), (7) und (8) gemäß Schema 4,

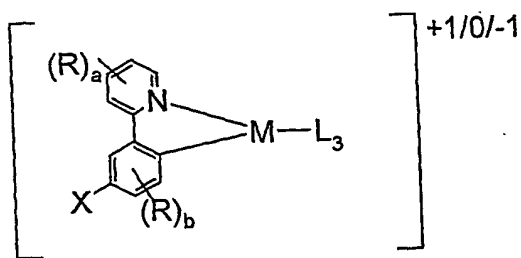
Schema 4:



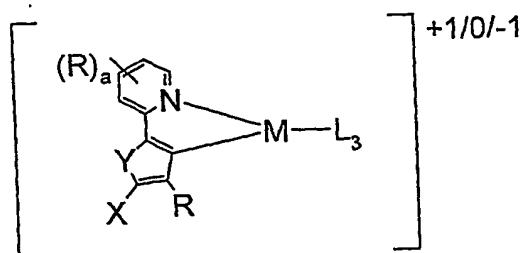
Verbindungen (5)



Verbindungen (6)



Verbindungen (7)



Verbindungen (8)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M	Pd, Pt
X	Cl, Br, I
Y	O, S, Se
R	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -SiR ¹ ₂ -, -S-, -NR ¹ -, oder -CONR ¹ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
R ¹	sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
L ₁	ist ein neutraler, einzähniger Ligand;
L ₂	ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand;
L ₃	ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand;
a	ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;
b	ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;
m	ist 0, 1 oder 2.

Erfindungsgemäße neutrale, einzähnige Liganden L₁ sind Kohlenmonoxid, Isonitrile wie z.B. *tert*-Butyl-isonitril, Cyclohexylisonitril, Adamantylisonitril, Amine wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphine wie z.B. Trifluorphosphin, aber auch aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Phosphine wie, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Dicyclohexylphenylphosphin, Tri-*o*-tolylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Phosphite wie z.B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsine wie z.B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibine wie z.B. Trifluorstibin, Trimethylstibin,

Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin und stickstoffhaltige Heterocyclen wie z.B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin.

Erfindungsgemäße monoanionische, einzähnige Liganden L₂ sind Halogenide, wie F, Cl, Br, I, Cyanid, Cyanat, Iso-cyanat, Thiocyanat, Iso-thiocyanat, Alkoholate wie z.B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, Thioalkoholate wie z.B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, Amide wie z.B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Carboxylate wie z.B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat und anionische, stickstoffhaltige Heterocyclen wie Morpholid, Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid.

Erfindungsgemäße neutrale oder mono- oder dianionische zweizähnige Liganden L₃ sind Diamine wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis-, trans-Diaminocyclohexan, cis-, trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Imine wie z.B. 2[(1-(Phenylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(2-Methylphenylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(Methylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(ethylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(*iso*-Propylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(*Tert*-Butylimino)ethyl]pyridin, Diimine wie z.B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome wie z.B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphine wie z.B. Bis-diphenylphosphinomethan, Bis-diphenylphosphinoethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-

butylphosphino)propan, 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen wie z.B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzolymethan, Bis(1,1,1-tri-fluoracetyl)methan, 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern wie z.B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren wie z.B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, Dimethylglycin, Alanin, Dimethylaminoalanin, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen wie z.B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholate abgeleitet von Dialkoholen wie z.B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dithiolate abgeleitet von Dithiolen wie z.B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol.

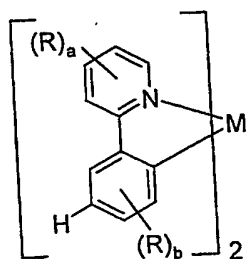
Die erfindungsgemäßen Komplexe (1) bis (8) und (1a) und (2a) weisen folgende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

- 1) Durch die Funktionalisierung ist es ein einfaches, diese Komplexe z. B. in entsprechende Polymere oder Oligomere als (Co)monomere kovalent einzubauen. Dies kann sowohl in die Hauptkette, als auch am Ende der Hauptkette, als auch bei entsprechenden Weiterreaktionen in die Seitenkette des Polymers erfolgen.
- 2) Analog ist es durch entsprechende Umsetzungen möglich, "definierte niedermolekulare Komplexe", welche jedoch spezielle Eigenschaften (z. B. hohe Löslichkeit, geringe Kristallisationstendenz) aufweisen, bereit zu stellen. Auch der Einbau in definierte Oligomere (z. B. Dendrimere) ist durch dieselben Reaktionen mühelos möglich.
- 3) Der unter 1) und 2) geschilderte Zugang zu entsprechenden Funktionalisierungen ist von sehr hoher Bedeutung, da es sehr wichtig ist, Metallkomplexe entweder in Polymere oder in gut lösliche niedermolekulare Substanzen zu integrieren.
- 4) Vorteilhaft ist ebenfalls, daß die beanspruchten Komplexe in guter Reinheit und hoher Ausbeute darstellbar sind. Dies ist zum einen für die entsprechenden Anwendungen (Weiterverarbeitung für den Einsatz in elektrischen bzw. elektronischen Vorrichtungen, z. B. Displays auf OLED bzw. PLED Basis), als auch kommerziell (wegen des hohen Rohstoff-Preises) von enormer Bedeutung.

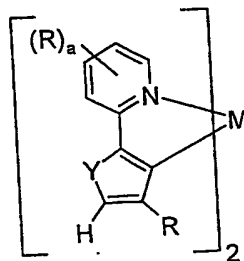
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) und (8) durch Umsetzung der Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), und (16) gemäß Schema 5,

5

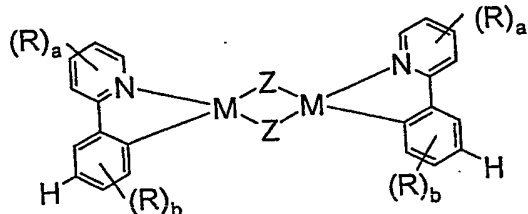
Schema 5:



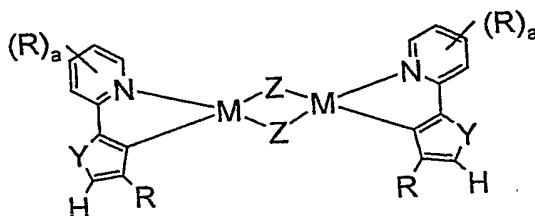
Verbindungen (9)



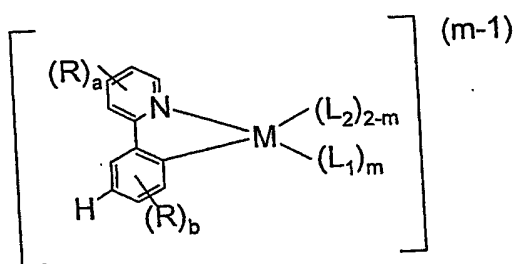
Verbindungen (10)



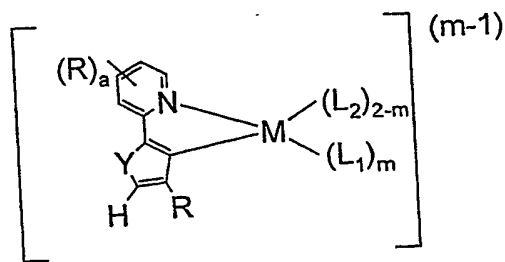
Verbindungen (11)



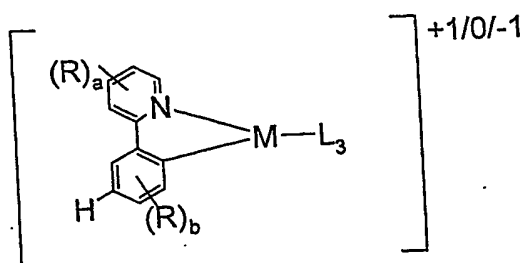
Verbindungen (12)



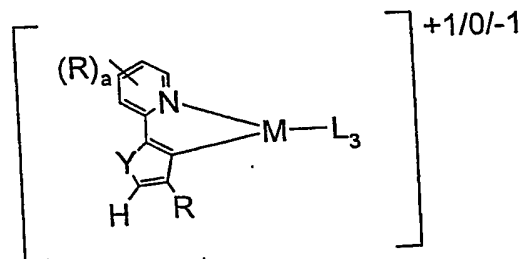
Verbindungen (13)



Verbindungen (14)



Verbindungen (15)

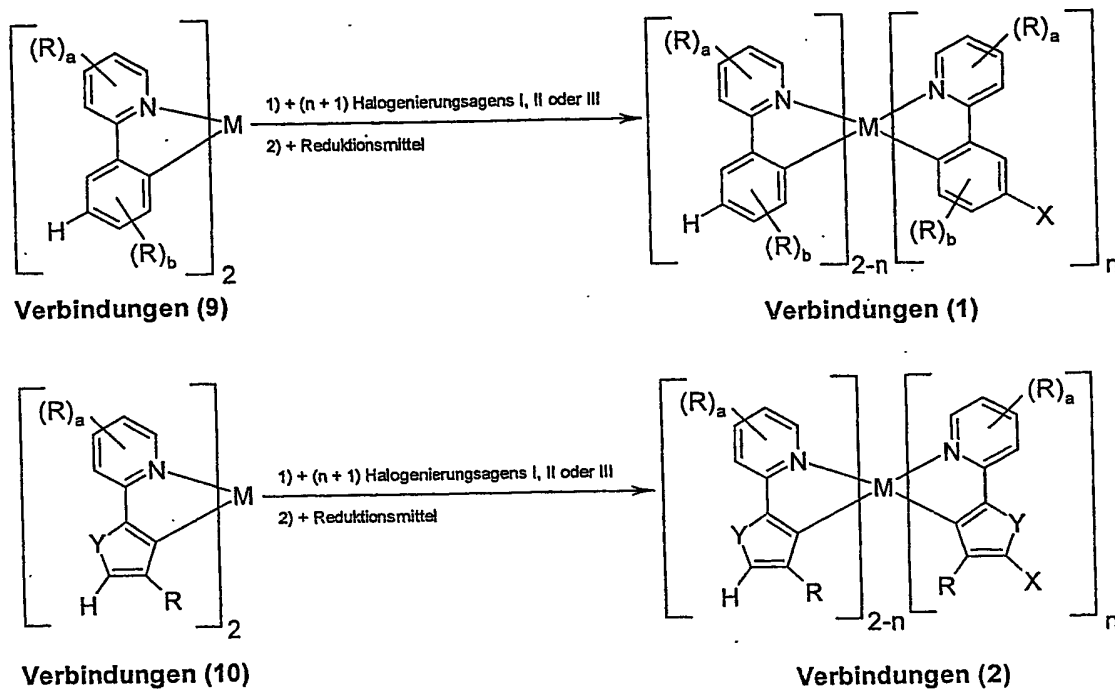


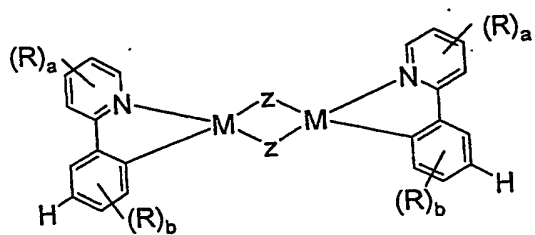
Verbindungen (16)

worin M und die Reste und Indizes X, Y, Z, R, R¹, L₁, L₂, L₃, a, b und m die oben genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagentien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch Schema 6 erläutert:

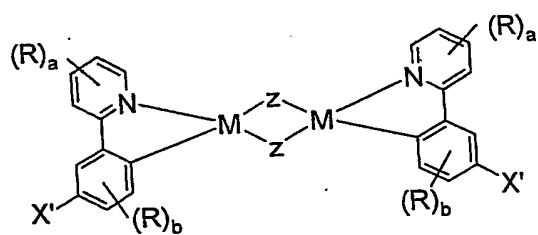
Schema 6:



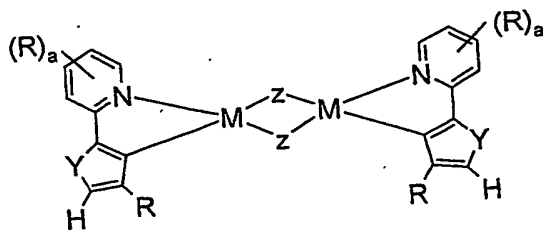


Verbindungen (11)

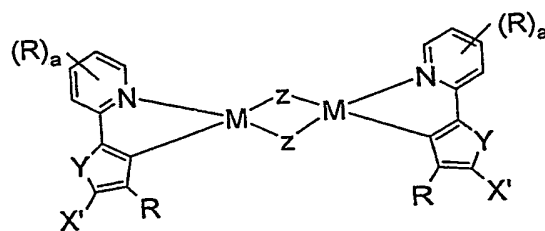
1) + 2 o. 3 Equiv. Halogenierungsmagens I, II oder III
2) + Reduktionsmittel



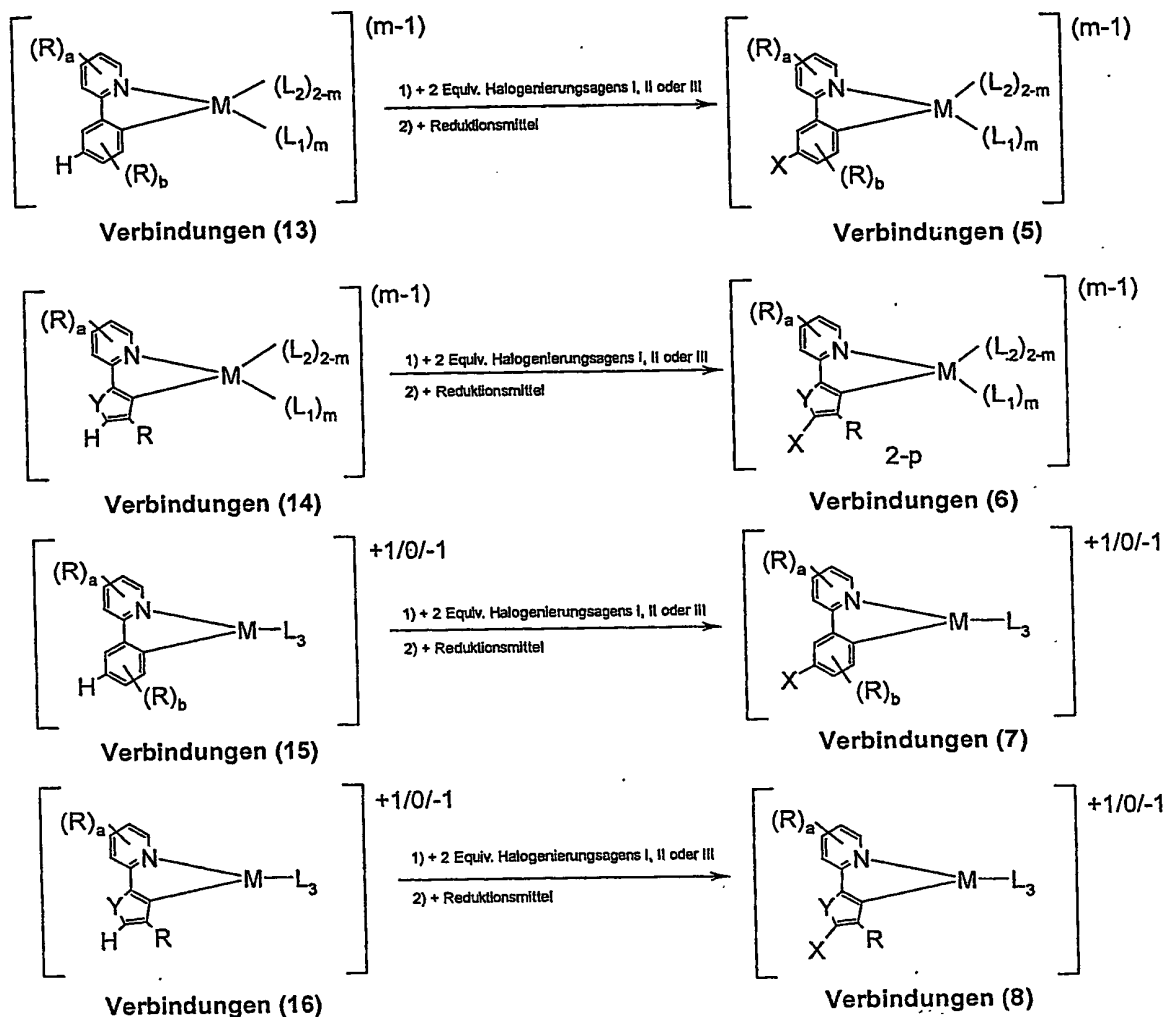
Verbindungen (3)



Verbindungen (12)



Verbindungen (4)



Erfindungsgemäße Halogenierungsmitteln sind die Halogene X_2 bzw. die Interhalogene $X-X$ und eine Base im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 100 und gegebenenfalls eine Lewis-Säure im molaren Verhältnis (Halogen zu Lewisäure) von 1 : 0.1 bis 1 : 0.0001, so z.B. Chlor, Brom oder Iod bzw. Chlorfluorid, Bromfluorid, Iodfluorid, Bromchlorid, Iodchlorid oder Iodbromid in Kombination mit organischen Basen wie Aminen, so z.B. Triethylamin, Tri-*n*-butylamin, Diisopropylethylamin, Morpholin, N-Methylmorpholin und Pyridin, oder Salzen von Carbonsäuren wie Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbenzoat, oder anorganische Basen wie Natrium- oder Kalium-phosphat oder -hydrogenphosphat, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat, Natrium- oder Kaliumcarbonat, aber auch organische Bromkomplexe, wie Pyridiniumperbromid, jeweils gegebenenfalls in Kombination mit einer Lewis-Säure wie z.B. Bortrifluorid, Bortrifluoridetherat,

Bortrichlorid, Bortribromid, Bortriiodid, Aluminiumtrichlorid, Aluminiumtribromid, Aluminiumtriiodid, Eisen(III)chlorid, Eisen(III)bromid, Zink(II)chlorid, Zink(II)bromid, Zinn(IV)chlorid, Zinn(IV)bromid, Phosphorpentachlorid, Arsenpentachlorid und Antimonpentachlorid.

5 Diese Halogenierungsagentien werden nachfolgend Halogenierungsagentien (I) genannt.

Weitere erfindungsgemäße Halogenierungsagentien sind organische N-Halogen-Verbindung, N-Halogen-carbonsäureamide so z. B. N-Chlor-, N-Brom und N-Iod-acetamid, N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-propionamid, N-Chlor-, N-Brom und N-Iod-benzoesäureamid, oder N-Halogen-carbonsäureimide wie z.B. N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-succinimid, N-Chlor-, N-Brom und N-Iod-phthalimid, oder N-Dihalogen-sulfonsäureamide, wie Benzolsulfo-N-dibromamid, oder N-Halogen-sulfonsäureamid-salze, wie Chloramin B oder T.

15 Diese Halogenierungsagentien werden nachfolgend Halogenierungsagentien (II) genannt.

Bei den Halogenierungsagentien (II) kann der additive Einsatz von Lewissäuren, wie sie beispielsweise oben aufgeführt wurden, ebenfalls vorteilhaft sein.

20 Bei den Halogenierungsagentien (II) kann der additive Einsatz von Brönstedsäuren wie z.B. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure ebenfalls vorteilhaft sein.

25 Nochmals weitere erfindungsgemäße Halogenierungsagentien sind organische O-Hal-Verbindung und Halogene X_2 im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1, wie Iod-aryl-dicarboxylate im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 mit einem Halogen X_2 so z. B. Iodbenzol-diacetat bzw. Bistrifluoracetoxy-iodbenzol und elementares Brom im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 oder Iodbenzol-diacetat bzw. Bistrifluoracetoxy-iodbenzol und elementares Iod im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1.

30 Diese Halogenierungsagentien werden nachfolgend Halogenierungsagentien (III) genannt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien (I), (II) oder (III) - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) oder (16) von 2 : 1 selektiv zu den Verbindungen (1), (2) mit $n = 1$, (3), (4) mit X' ist einmal H und einmal Halogen, und zu den Verbindungen (5), (6), (7) oder (8). Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien (I), (II) oder (III) - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (9), (10), (11), oder (12) von 3 : 1 bis 1000 : 1 selektiv zu den Verbindungen (1), (2) mit $n = 2$, bzw. (3), (4) mit X' ist zweimal Halogen. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Die hier beschriebenen stöchiometrischen Verhältnisse sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, da sie zu einheitlich substituierten Produkten führen. Es ist selbstverständlich, daß leichte Abweichungen von den o. g. Verhältnissen immer noch zu guten bis akzeptablen Ergebnissen führen.

Erfindungsgemäß wird der Reaktionsmischung ein Reduktionsmittel im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 10000 : 1 bezogen auf die Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) oder (16) zugesetzt werden. Der Zusatz kann dabei entweder zeitgleich mit dem Zusatz der Halogenierungsagentien (I), (II) bzw. (III) oder bevorzugt zeitlich verzögert zu diesem erfolgen.

Erfindungsgemäße Reduktionsmittel sind Hydrazin(hydrat) bzw. dessen Salze, wie z.B. Hydrazinhydrochlorid, -hydrobromid, -hydroiodid, Hydrazinsulfat, Hydrazinnitrat und Hydrazinphosphat, Hydroxylamin bzw. dessen Salze, wie z.B. Hydroxylaminhydrochlorid, -hydrobromid, -hydroiodid, Hydroxylaminnitrat, Hydroxylaminphosphat und Hydroxylaminsulfat, Hydroxylamin-O-sulfonsäure und Hydrochinone, wie z.B. Hydrochinon oder Tetramethylhydrochinon, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsulfite, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- und Magnesiumsulfid, Alkalimetall- und Erdalkalimetalldithionite, wie z. B. Lithium-, Natrium-, Kalium- und Magnesiumdithionit, Alkali- und Erdalkalimetalle, wie z.B. Lithium, Natrium, Kalium

und Magnesium, Calcium, Barium, und ihre Amalgame und andere entsprechende Legierungen, Übergangsmetalle wie Mangan, Eisen, Nickel und Zink und Übergangsmetalllegierungen, wie z.B. Raney-Nickel.

5 Erfindungsgemäß kann die Reduktion auch durch trockenes Erhitzen der intermediär gebildeten und in Substanz isolierten Palladium(IV)- bzw. Platin(VI)-Verbindungen im Vakuum erfolgen.

0 Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind protische oder aprotische, halogenfreie oder halogenierte Lösemittel, so z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril, Ether wie Diethylether, THF oder Dioxan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzonitril, Nitrobenzol oder Chlorbenzol, N,N-Dialkylamide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidinon, 15 Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Dimethylsulfon oder Sulfolan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, bevorzugt sind aromatische oder chlorierte Lösemittel.

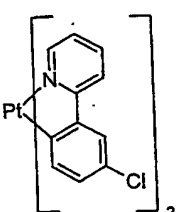
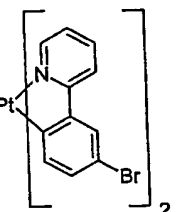
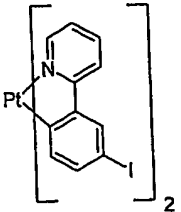
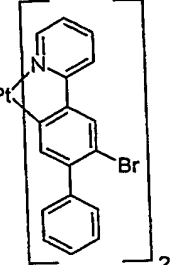
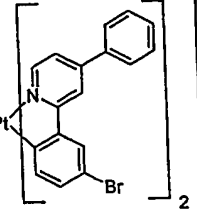
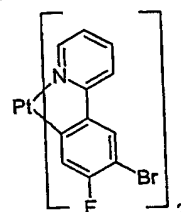
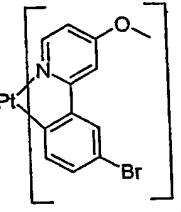
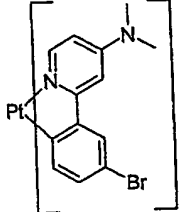
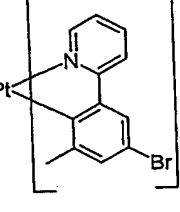
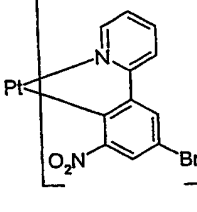
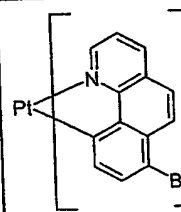
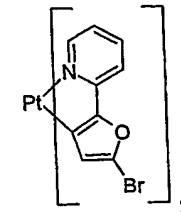
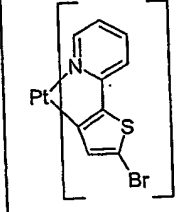
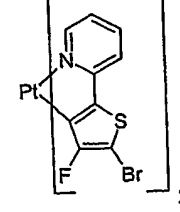
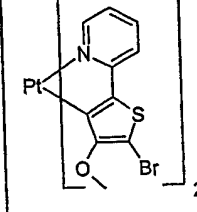
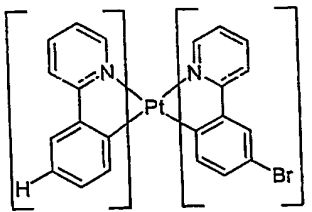
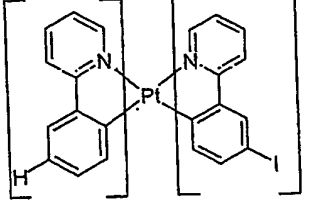
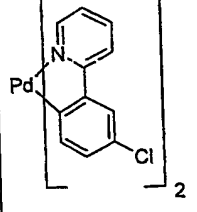
20 Erfindungsgemäß wird die Umsetzung im Temperaturbereich von - 78°C bis 150°C, bevorzugt bei 0°C bis 100°C, ganz bevorzugt bei 10°C bis 60°C durchgeführt.

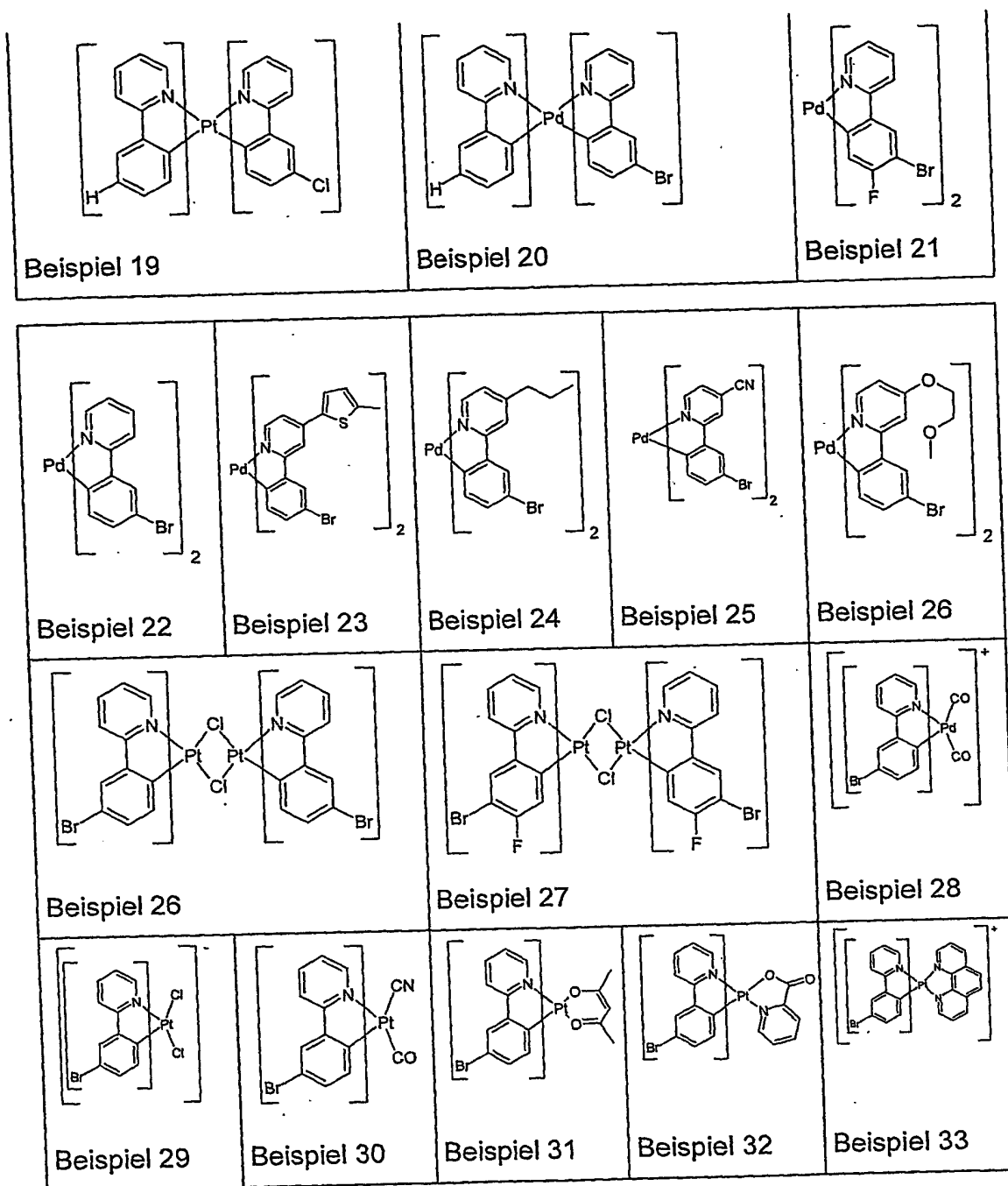
25 Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Palladium-haltigen bzw. Platin-haltigen Edukte - Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) oder (16) - im Bereich von 0.0005 mol/l bis 2 mol/l, besonders bevorzugt im Bereich von 0.002 mol/l bis 0.1 mol/l.

Erfindungsgemäß können die Palladium-haltigen bzw. Platin-haltigen Edukte gelöst oder suspendiert im Reaktionsmedium vorliegen.

30 Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 10 Minuten bis zu 100 Stunden durchgeführt, bevorzugt innerhalb von 1 h bis 40 h.

Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für die Verbindungen (1), (1a), (2), (2a); (3), (4), (5), (6), (7) bzw. (8) herstellen.

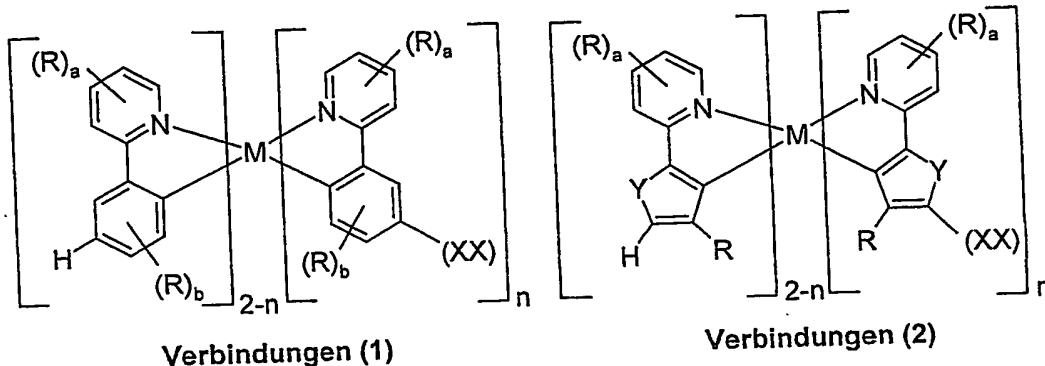
				
Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
				
Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
				
Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
				
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18		



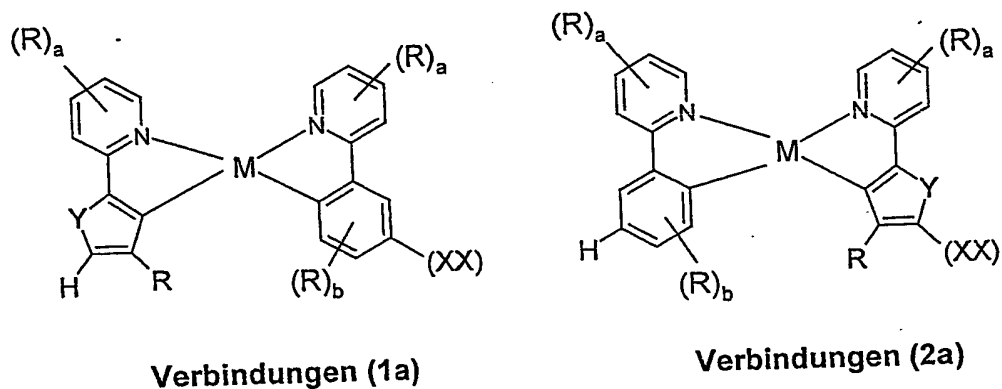
Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen können beispielsweise als Co-Monomere für Erzeugung entsprechender konjugierter oder auch teilkonjugierter Polymere Verwendung finden. Die entsprechende Einpolymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität. So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP-A- 707020 oder EP-A-894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß

WO 92/18552), Poly-carbazole oder auch Polythiophene (z. B. gemäß EP-A-1028136) einpolymerisiert werden.

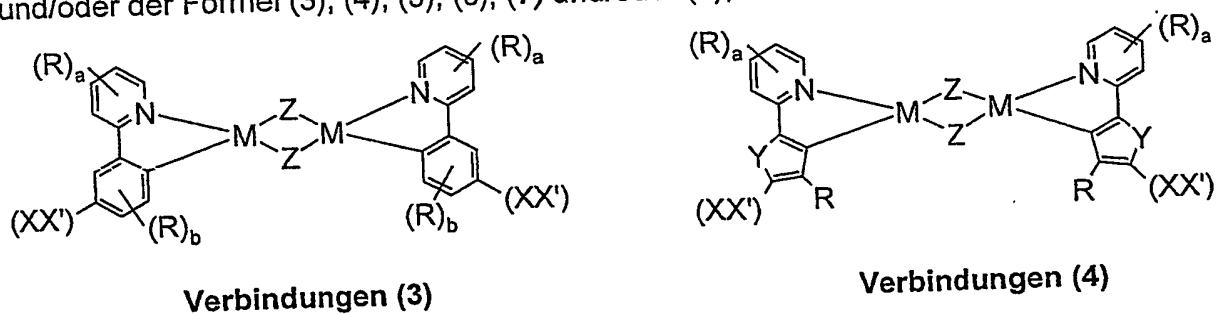
Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte oder teilkonjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) und/oder (2)

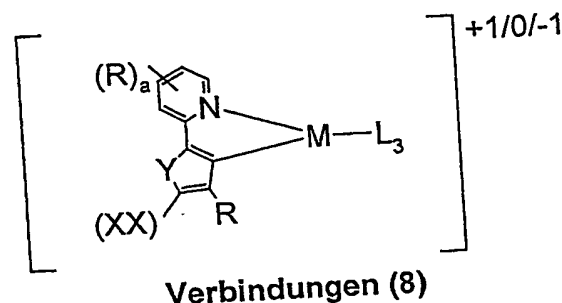
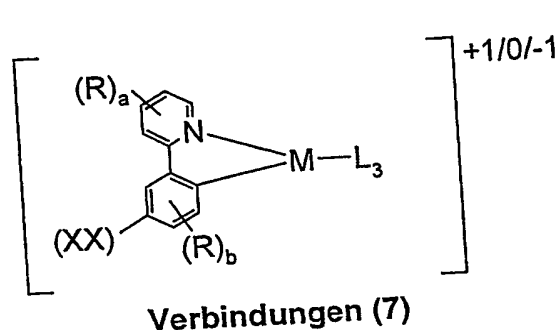
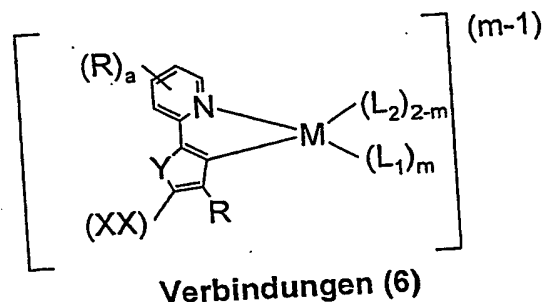
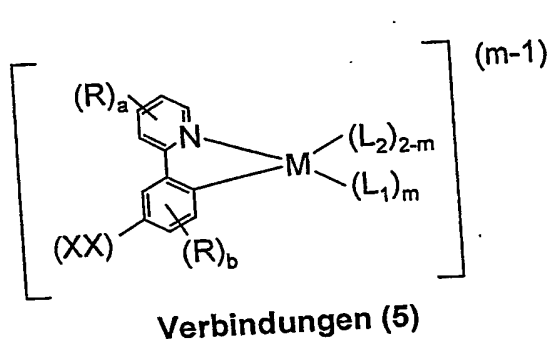


und/oder der Formel (1a) und/oder (2a)



und/oder der Formel (3), (4), (5), (6), (7) und/oder (8),





wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- | | | |
|----|----------------|--|
| | M | Pd, Pt |
| 5 | Y | O, S, Se |
| | R | ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -SiR ¹ ₂ -, -S-, -NR ¹ -, oder -CONR ¹ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; |
| 10 | | |
| 15 | R ¹ | sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; |
| 20 | L ₁ | ist ein neutraler, einzähniger Ligand; |
| | L ₂ | ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand; |
| | L ₃ | ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand; |

- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;
- b ist 0, 1, 2 oder 3;
- m ist 0, 1 oder 2;
- n ist 1 oder 2;
- (XX) eine Bindung zum konjugierten oder teilkonjugierten Polymer darstellt;
- (XX') H oder eine Bindung zum konjugierten oder teilkonjugierten Polymer darstellt, aber pro Formel mindestens ein (XX') eine Bindung zum konjugierten oder teilkonjugierten Polymer darstellt.

Als konjugierte oder teilkonjugierte Polymere werden Polyfluorenene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-carbazole oder Polythiophene verstanden.

Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Polyfluorenen um die in EP-A-842208 und WO 00/22026 offenbarten Polyfluorene.

Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Poly-spirobifluorenen um die in EP-A-707020 und EP-A-894107 offenbarten Poly-spirobifluorene.

Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Poly-para-phenylenen um die in WO 92/18552 offenbarten Poly-para-phenylene.

Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Polythiophenen um die in EP-A-1028136 offenbarten Polythiophene.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten niedermolekularen Pd- oder Pt-Komplexen oder definierten Oligomeren (z. B. Dendrimeren) umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung

mit Arylboronsäuren gem. SUZUKI oder mit Aminen gem. HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

Die so erzeugten Polymere oder auch "erweiterten niedermolekularen Komplexe" oder auch die definierten Oligomeren, können in elektrischen oder elektronischen Bauelementen, beispielsweise als lichtemittierende Materialien in organischen oder polymeren Leuchtdioden (OLEDs bzw. PLEDs), eingesetzt werden. Es sind aber auch andere Anwendungen, beispielsweise in Organischen Solarzellen, Organischen Lasern, Organischen Photodetektoren, u. ä., denkbar.

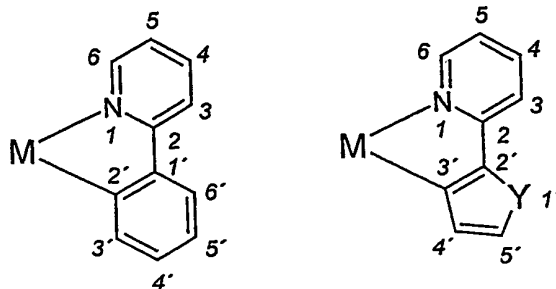
Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

1. Synthese von symmetrisch und asymmetrisch funktionalisierten tris-ortho-metallierten Organo-Palladium- bzw. Organo-Platin-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - an Luft unter Verwendung handelsüblicher Lösungsmittel durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [N-Chlor-succinimid, N-Brom-succinimid, HCl, HBr, Hydrazinhydrat] bezogen. Vor der Verwendung der N-Halogen-Imide wurde der Gehalt an aktivem Halogen iodometrisch bestimmt [analog zu: K. W. Rosenmund, W. Kuhnenn, Ber. 1923, 56, 1262]. Bis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]platin wurde nach Literaturmethoden (L. Chassot, E. Müller, A. Zelewsky, Inorg. Chem. 1984, 23, 4249-4253) dargestellt.

Numerierungsschema für die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale [analog zu: C. Coudret, S. Fraysse, J.-P. Launay, Chem. Commun., 1998, 663-664]:

Schema 7:

**Beispiel 1: Bis[2-(2-pyridinyl-κN)(5-chlorphenyl-κC)]platin(II)**

588 mg (4.4 mmol) N-Chlor-succinimid und 200 µl konz. HCl wurden unter Lichtausschluß zu einer gut gerührten Lösung von 504 mg (1.0 mmol) Bis[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]platin(II) in 200 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 240 µl (5 mmol) Hydrazinhydrat und 100 ml Ethanol zugefügt und die Mischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 20 ml wurde die Lösung mit 200 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 20 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach ¹H-NMR - betrug 501 mg entsprechend 87.5 %.

¹HNMR (CD₂Cl₂): [ppm] = 8.91 (m, 3 H), 7.91 (m, 3 H), 7.83 (m, 3 H), 7.57 (m, 3 H), 7.43 (m, 3 H), 7.37 (m, 3 H), 7.09 (m, 3 H).

Beispiel 2: Bis[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromphenyl-κC)]platin(II)

783 mg (4.4 mmol) N-Brom-succinimid und 170 µl 48 Gew.-%ige HBr wurden unter Lichtausschluß zu einer gut gerührten Lösung von 504 mg (1.0 mmol) Bis[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]platin(II) in 200 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 240 µl (5 mmol) Hydrazinhydrat und 100 ml Ethanol zugefügt und die Mischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 20 ml wurde die Lösung mit 200 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 20 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach ¹H-NMR - betrug 613 mg entsprechend 92.7 %.

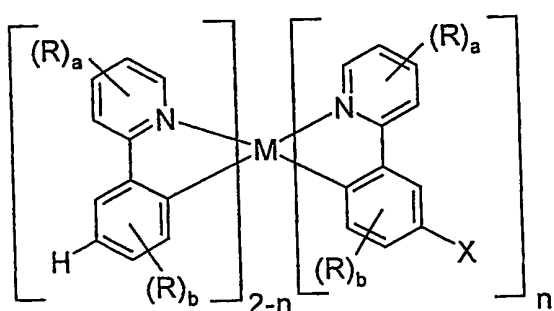
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): [ppm] = $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): [ppm] = 8.85 (m, 3 H), 7.93 (m, 3 H), 7.78 (m, 3 H), 7.52 (m, 3 H), 7.39 (m, 3 H), 7.35 (m, 3 H), 7.02 (m, 3 H).

Beispiel 3: Bis[2-(2-pyridinyl- κN)(5-bromphenyl- κC)]platin(II)

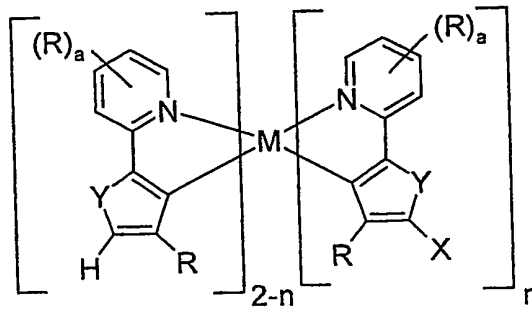
5 783 mg (4.4 mmol) N-Brom-succinimid und 170 μl 48 Gew.-%ige HBr wurden unter Lichtausschluß zu einer gut gerührten Lösung von 504 mg (1.0 mmol) Bis[2-(2-pyridinyl- κN)phenyl- κC]]platin(II) in 200 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 20 ml wurde die Lösung mit 200 ml 0 Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 20 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10^{-4} mbar) getrocknet. Die so erhaltene Platin(IV)-Verbindung wurde im Vakuum (ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mbar) bei einer Temperatur von 380° bis 410°C sublimiert, wobei das Produkt (die gewünschte Platin(II)-Verbindung) als Sublimat anfiel. Die Ausbeute - bei einer 15 Reinheit von > 99.5% nach $^1\text{H-NMR}$ - betrug 569 mg entsprechend 86.0 %.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): [ppm] = $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): [ppm] = 8.85 (m, 3 H), 7.93 (m, 3 H), 7.78 (m, 3 H), 7.52 (m, 3 H), 7.39 (m, 3 H), 7.35 (m, 3 H), 7.02 (m, 3 H).

1. Verbindung gemäß Formel (1) und (2),



Verbindungen (1)



Verbindungen (2)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Pd, Pt

X Cl, Br, I

Y O, S, Se

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹-, oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

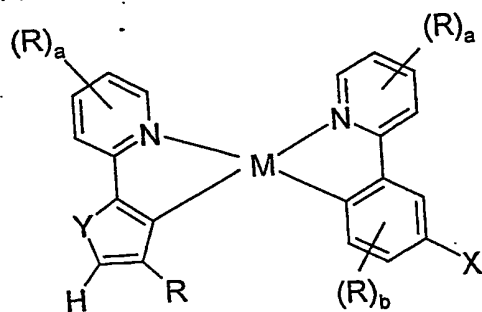
R¹ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

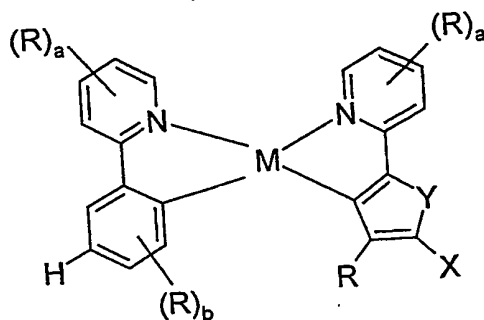
b ist 0, 1, 2 oder 3;

n ist 1 oder 2.

2. Verbindung gemäß Formel (1a) und (2a)



Verbindungen (1a)



Verbindungen (2a)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Pd, Pt

X Cl, Br, I

Y O, S, Se

R

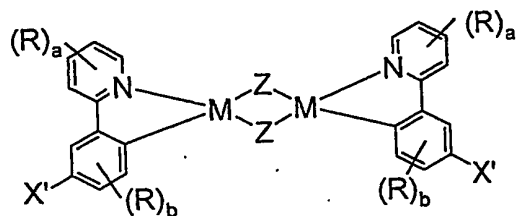
ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹-, oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

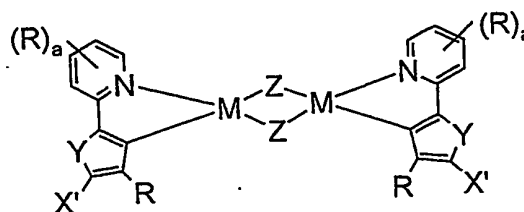
a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

b ist 0, 1, 2 oder 3.

3. Verbindung gemäß Formel (3) und (4),



Verbindungen (3)

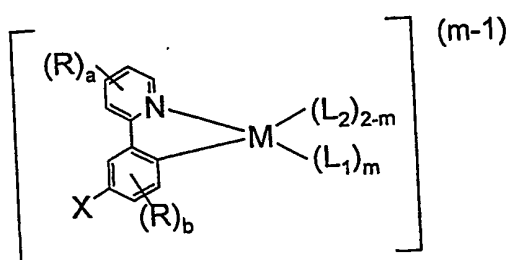


Verbindungen (4)

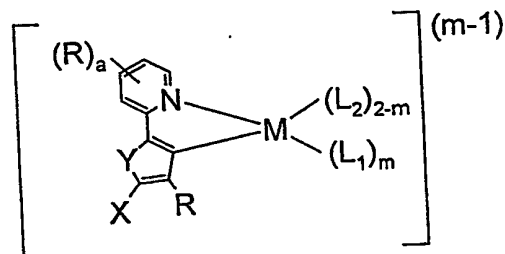
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M	Pd, Pt
X'	H, Cl, Br oder I, mit der Maßgabe, daß pro Formel für mindestens ein X' gilt, daß es aus Cl, Br oder I ausgewählt ist;
Y	O, S, Se
Z	ist gleich F, Cl, Br, J, O-R ¹ , S-R ¹ , N(R ¹) ₂
R	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -SiR ¹ ₂ -, -S-, -NR ¹ -, oder -CONR ¹ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
R ¹	sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
a	ist 0, 1, 2, 3 oder 4;
b	ist 0, 1, 2 oder 3.

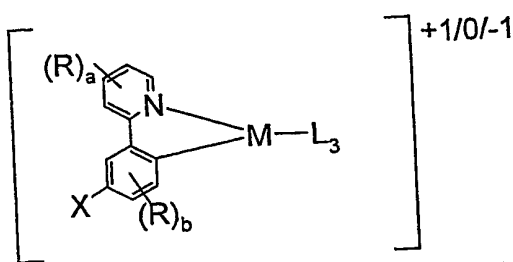
4. Verbindung gemäß Formel (5), (6), (7) und (8),



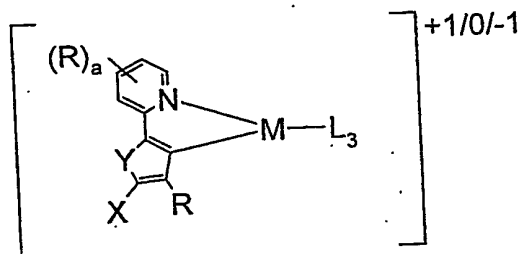
Verbindungen (5)



Verbindungen (6)



Verbindungen (7)



Verbindungen (8)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Pd, Pt

X Cl, Br, I

Y O, S, Se

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹-, oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

L₁ ist ein neutraler, einzähniger Ligand;

L₂ ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand;

L_3	ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand;
a	ist 0, 1, 2, 3 oder 4;
b	ist 0, 1, 2 oder 3;
m	ist 0, 1 oder 2.

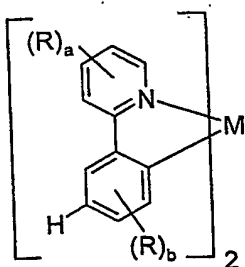
5. Verbindungen gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß L_1 Kohlenmonoxid, ein Isonitril wie z.B. *tert*-Butyl-isonitril, Cyclohexylisonitril, Adamantylisonitril, Amine wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphine wie z.B. Trifluorphosphin, aber auch aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Phosphine wie, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Dicyclohexylphenylphosphin, Tri-*o*-tolyl-phosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Phosphite wie z.B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsine wie z.B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibine wie z.B. Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin oder ein stickstoffhaltiger Heterocyclus wie Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin, ist.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß L_2 ein Halogenid, wie F, Cl, Br, I, oder Cyanid, Cyanat, Iso-cyanat, Thiocyanat, Iso-thiocyanat, ein Alkoholat wie z.B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, ein Thioalkoholat wie z.B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, ein Amid wie z.B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, ein Carboxyalat wie z.B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat oder ein anionischer stickstoffhaltiger Heterocyclus wie Morpholid, Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid, ist.

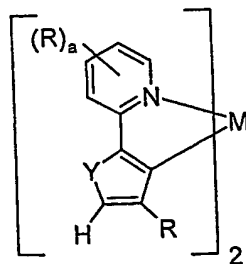
7. Verbindungen gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß L_3 ein Diamin wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis-, trans-Diaminocyclohexan, cis-, trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Imine wie z.B. 2[(1-(Phenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(2-Methylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-(Methylimino)ethyl)pyridin, 2[(1-

(ethylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(*Iso*-Propylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(*Tert*-Butylimino)ethyl]pyridin, Diimine wie z.B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocyklen enthaltend zwei Stickstoffatome wie z.B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphine wie z.B. Bis-diphenylphosphinomethan, Bis-diphenylphosphinoethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-butylphosphino)propan, 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen wie z.B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzolymethan, Bis(1,1,1-tri-fluoracetyl)methan, 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern wie z.B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren wie z.B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, Dimethylglycin, Alanin, Dimethylaminoalanin, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen wie z.B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholate abgeleitet von Dialkoholen wie z.B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dithiolate abgeleitet von Dithiolen wie z.B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol, ist.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 1, durch Umsetzung der Verbindungen (9) bzw. (10),



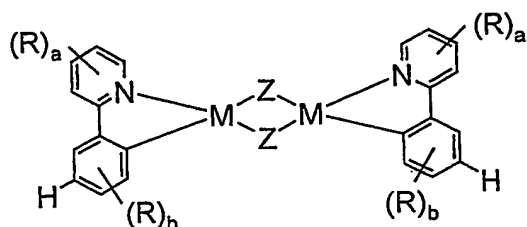
Verbindungen (9)



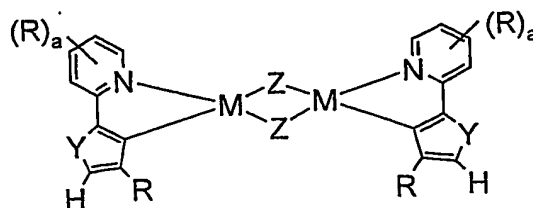
Verbindungen (10)

worin M und die Reste und Indizes Y, R, R¹, a, und b die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagentien und nachfolgender Reduktion.

9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 3, durch Umsetzung der Verbindungen (11) bzw. (12),



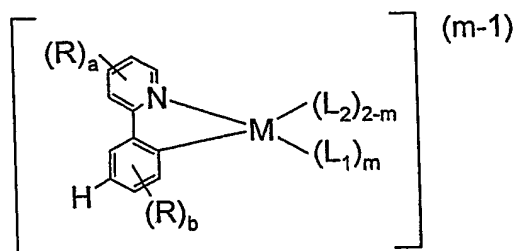
Verbindungen (11)



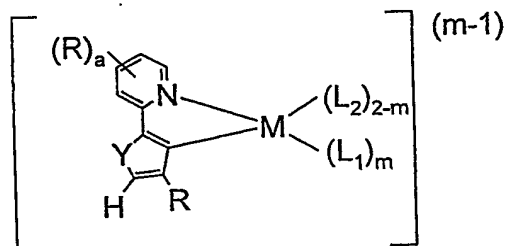
Verbindungen (12)

worin M und die Reste und Indizes Z, Y, R, R¹, a, und b die in Anspruch 3 genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagentien und nachfolgender Reduktion.

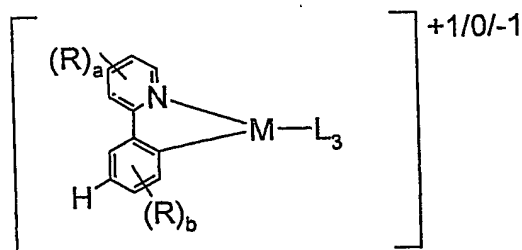
10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 4, durch Umsetzung der Verbindungen (13), (14), (15) bzw. (16),



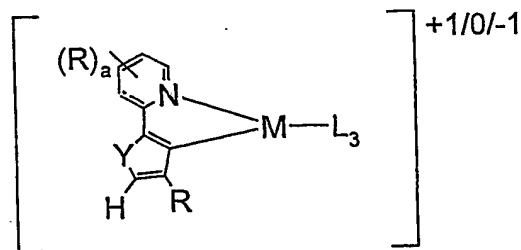
Verbindungen (13)



Verbindungen (14)



Verbindungen (15)



Verbindungen (16)

worin M und die Reste und Indizes L₁, L₂, L₃, Y, R, R¹, a, b und m die oben genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagentien und nachfolgender Reduktion.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagens ein Halogen X_2 oder ein Interhalogen $X-X$ und eine Base im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 100 oder ein organischer Bromkomplex, wie Pyridiniumperbromid, und jeweils gegebenenfalls eine Lewis-Säure im molaren Verhältnis (Halogen zu Lewisäure) von 1 : 0.1 bis 1 : 0.0001 verwendet wird.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagens eine organische N-Hal-Verbindung verwendet wird.

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagens organische O-Hal-Verbindungen und Halogene X_2 im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 verwendet werden.

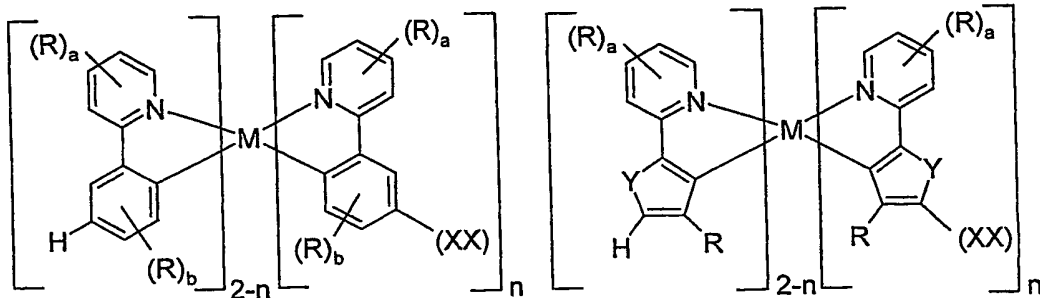
14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien gemäß den Ansprüchen 11 bis 13 - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) oder (16) von 2 : 1 verwendet wird.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagentien gemäß den Ansprüchen 11 bis 13 - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) oder (16) von 3 : 1 bis 1000 : 1 verwendet wird.

16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion auch durch trockenes Erhitzen der intermediär gebildeten und in Substanz isolierten Palladium(IV)- bzw. Platin(VI)-Verbindungen im Vakuum erfolgt.

17. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß, ihre Reinheit (mittels $^1\text{H-NMR}$ bzw. HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

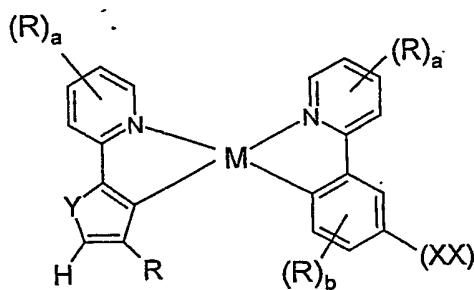
18. Konjugierte oder teilkonjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) und/oder (2)



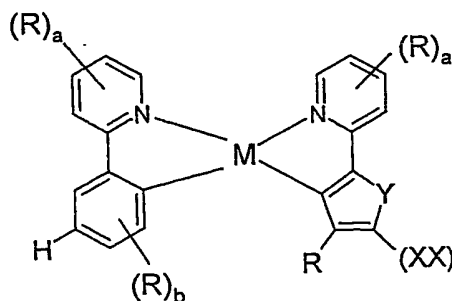
Verbindungen (1)

Verbindungen (2)

und/oder der Formel (1a) und/oder (2a)

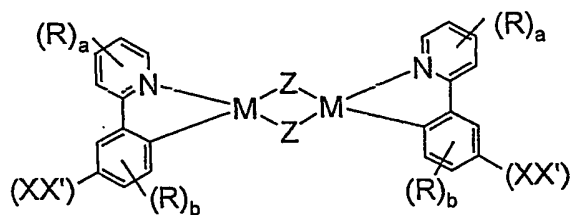


Verbindungen (1a)

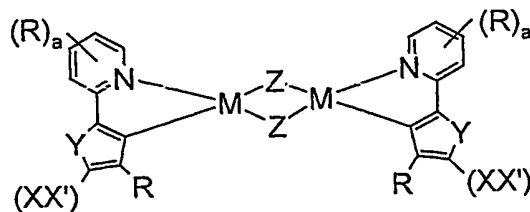


Verbindungen (2a)

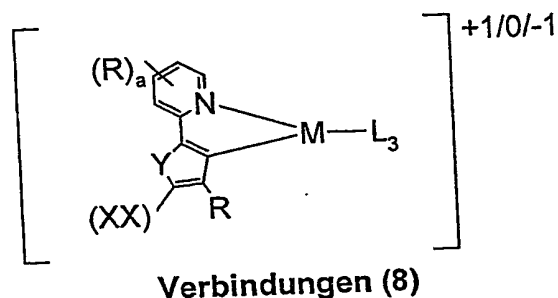
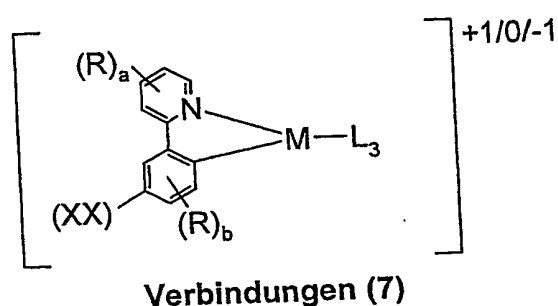
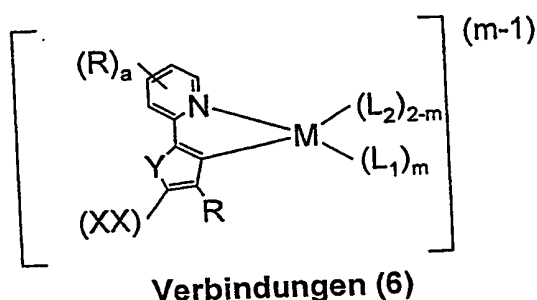
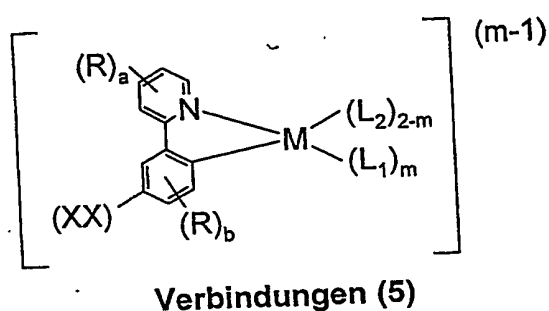
und/oder der Formel (3), (4), (5), (6), (7) und/oder (8),



Verbindungen (3)



Verbindungen (4)



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Pd, Pt

Y O, S, Se

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹-, oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

L₁ ist ein neutraler, einzähniger Ligand;

L₂ ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand;

L₃ ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand;

- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;
- b ist 0, 1, 2 oder 3;
- m ist 0, 1 oder 2;
- n ist 1 oder 2;
- (XX) eine Bindung zum konjugierten oder teilkonjugierten Polymer darstellt;
- (XX') H oder eine Bindung zum konjugierten oder teilkonjugierten Polymer darstellt, aber pro Formel mindestens ein (XX') eine Bindung zum konjugierten oder teilkonjugierten Polymer darstellt.

19. Polymere gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Wiederholeinheiten entnommen aus Polyfluorenen, Poly-spirobifluorenen, Poly-para-phenylenen, Poly-carbazolen oder Polythiophenen enthält.

20. Polymere gemäß den Ansprüchen 18 und/oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Homo- oder Copolymer ist.

21. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in organischen Lösemitteln löslich ist.

22. Elektrisches Bauteil enthaltend mindestens ein Polymer gemäß einem der Ansprüche 18 bis 21.

Zusammenfassung

Palladium- und Platin-Komplexe

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige metallorganische Verbindungen die Phosphoreszenz-Emitter sind. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar.
- 0 Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch die Formeln (1), (1a), (2), (2a), (3), (4), (5), (6), (7) und (8) beschrieben.

PCT Application

EP0312279

